

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1/1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270733

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C03C 3/095

C03B 8/02

C03C 4/12

C09K 11/08

C09K 11/55

C09K 11/64

(21)Application number : 2000-090704

(71)Applicant : IWASAKI ELECTRIC CO LTD
KAMATA NORIHIKO

(22)Date of filing : 27.03.2000

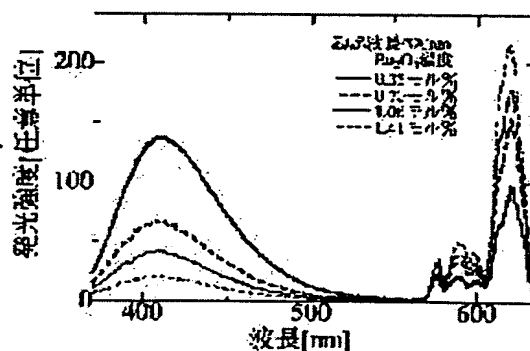
(72)Inventor : KAMATA NORIHIKO
YAMAZAKI SHIGERU

(54) SOL GEL GLASS EMITTING BLUE LIGHT AND SOL GEL GLASS EMITTING VISIBLE LIGHT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blue light-emitting sol gel glass which can solve the problem of a high cost accompanying a high temperature reducing oven treatment, can easily be produced in a low temperature process, can easily have high functions by the combination with various ions, polymers, or the like due to the low temperature process, and has a high emission intensity by the sol gel method, and to provide a visible light-emitting sol gel glass based on the blue light-emitting sol gel glass.

SOLUTION: This blue light-emitting sol gel glass, characterized by adding a starting solution containing europium (Eu) as a light-emitting base material and a reducing agent R (either one of Al, Zn, Ca and Mg) to raw materials for forming a glass base material. When a sol gel reaction is caused, the reducing agent itself gives an electron or the electron of oxygen to europium ion, and thereby has a function for converting the trivalent europium ion (Eu³⁺) to the divalent europium ion (Eu²⁺). Since the divalent europium ion (Eu²⁺) emits blue light by UV light excitation, the blue light-emitting glass which emits blue light by the irradiation of UV light can be obtained by the method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-270733

(P2001-270733A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 3 C	3/095	C 0 3 C 3/095	4 G 0 1 4
C 0 3 B	8/02	C 0 3 B 8/02	A 4 G 0 6 2
C 0 3 C	4/12	C 0 3 C 4/12	4 H 0 0 1
C 0 9 K	11/08	C 0 9 K 11/08	B
	11/55	11/55	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-90704(P2000-90704)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71) 出願人 000000192

岩崎電気株式会社

東京都港区芝3丁目12番4号

(71) 出願人 594132873

鎌田 憲彦

埼玉県浦和市別所3丁目19番14号101

(72) 発明者 鎌田 憲彦

埼玉県浦和市別所3-19-14-101

(72) 発明者 山崎 繁

埼玉県熊谷市銀座5-8-27

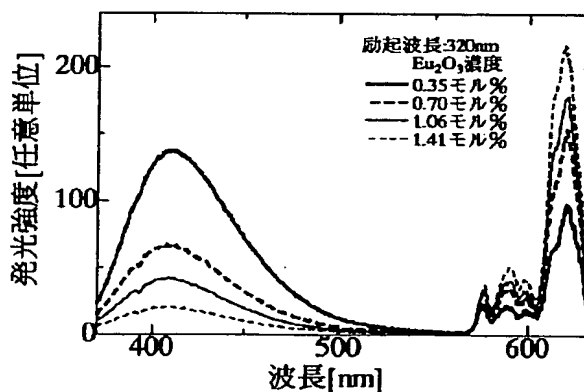
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青色発光及び可視発光ソルゲルガラス

(57) 【要約】

【課題】 本発明は高温の還元炉処理に伴う高コスト化の問題点を解決し、低温工程でより作製が容易な、また低温工程のために様々なイオン、有機分子等との複合化による高機能化が容易なソルゲル法による高い発光強度を有する青色発光ソルゲルガラス及びそれを基盤とする可視発光ソルゲルガラスを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、ガラス母体を形成する原料に加えて、発光母体であるユウロピウム (Eu) 及び還元剤 R (Al, Zn, Ca, Mg のうちいずれか1つ) を含む出発溶液を用いてソルゲル反応を起こさせ、ソルゲル反応において、還元剤はそれ自体または酸素の電子をユウロピウムイオンに与えるので、3価のユウロピウムイオン (Eu^{3+}) を2価 (Eu^{2+}) に変える機能がある。また、2価のユウロピウムイオン (Eu^{2+}) は紫外光励起により青色発光を起こすので、この方法でガラス母体が紫外光照射によって青色に発光する青色発光ガラスを得ることが可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外光励起により可視域に発光を生ずるゾルゲルガラスにおいて、作製時に少なくともユウロビウム (Eu) 及び還元剤R (アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) のうちいずれか1つ) を含む出発溶液を用いることにより、ガラス作製後に還元のための熱処理を行うことなく、ゾルゲルガラス作製のための熱処理のみで2価のユウロビウムイオン (Eu^{2+}) による青色発光を起こすゾルゲルガラス。

【請求項2】 還元剤としてアルミニウム (Al) を用い、ゾルゲルガラスの完成成分を $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ のモル%換算で表した場合、Euが Eu_2O_3 換算で5モル%以下、Alが Al_2O_3 換算で10モル%以下であり、青色発光を起こすことを特徴とする請求項1に記載の青色発光ゾルゲルガラス。

【請求項3】 2価のユウロビウムイオン (Eu^{2+}) の発光を増感するために、ゾルゲルガラスの原料成分として塩素 (Cl) を加えた、青色発光を起こすことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の青色発光ゾルゲルガラス。

【請求項4】 ゾルゲルガラスの原料成分として、紫外光により励起され、可視域に発光を生じるユウロビウム (Eu) 以外の発光イオン、発光分子を加えることにより、青色との混色の結果、青色以外の可視発光を起こすことを特徴とする、請求項1乃至請求項3に記載の可視発光ゾルゲルガラス。

【請求項5】 ゾルゲルガラスの原料成分として、2価のユウロビウムイオン (Eu^{2+}) による青色発光により励起され、または2価のユウロビウムイオン (Eu^{2+}) の準位を通して電子的に励起され、可視域に発光を生じるユウロビウム (Eu) 以外の発光イオン、発光分子を加えることにより、青色との混色の結果、青色以外の可視発光を起こすことを特徴とする、請求項1乃至請求項3に記載の可視発光ゾルゲルガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラス作製時に高温での原料の溶解を要する熔融法や、ガラス作製後、さらに還元炉での熱処理を要することなしに、2価のユウロビウムイオン (Eu^{2+}) による青色発光またはそれを基盤とする可視域発光を生じるゾルゲルガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類元素を添加したセラミックスあるいはガラスは既に実用化され、ランプ用蛍光体、ブラウン管用蛍光体、長残光性蓄光材などがよく知られている。これらは一般的に不透明な母体材料にテルビウム (Tb) やユウロビウム (Eu) を添加したものでテルビウム (Tb) においては視感特性の最も感度の高い緑

領域に強い発光を示し、一方、ユウロビウム (Eu) においては赤色発光領域に蛍光を示すことから用途に応じた蛍光物質として用いられている。

【0003】 さらに、透明体を母体とした即ち透明ガラスを用いたものとしては特公昭57-27047号、特公昭57-27048号、特開平8-133780号、特開平10-167755号などに開示され、これらは母体ガラスとして熔融ガラスが用いられている。その作製方法としては熔融温度が比較的低いホウ珪酸ガラスやフツ磷酸塩ガラスやアルミン酸ガラスなどが母体ガラスとして用いられているのが現状である。その具体的な作製方法としては、珪素 (SiO_2)、5~50mol%、硼酸 (B_2O_3) 10~55mol%を主組成物として所定の重量割合で原料を調合し、調合した原料を1, 200~1, 500℃の温度で2~3時間熔融し、金型に流し出して成形することによって安定したガラスを得ている。又、フツ磷酸塩ガラスの場合も磷酸アルミ3~5%、磷酸バリウム3~5%、フッ化アルミ20~35%、フッ化カルシウム22~28%を主成分とした原料として所定の重量割合に調合した原料を900~1, 300℃で熔融し、黒鉛金型に流し出して成形したり、場合によっては下記に記述する還元雰囲気や不活性雰囲気での熔融が必要になるなど工業製品としては量産性に乏しい手法でもあった。

【0004】 又、さらにガラス熔融温度を低下させる手段として、フツ磷酸塩ガラスにマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、亜鉛 (Zn) 等の酸化物を数%添加することによってガラスの熔融性を向上させたり、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) 等の元素を添加することによって熔融温度を低下させるなど工業上安価な製品が得られるよう工夫されている。さらには、ユウロビウムを添加した熔融ガラスでは、ユウロビウム (Eu) イオンは通常は安定な3価のイオン (Eu^{3+}) となり、主に赤色発光を起こし、これをさらに還元雰囲気中で熱処理することによって3価から2価のユウロビウムイオン (Eu^{2+}) に変えることによって青色発光が得られることが知られている。従って青色発光を得ようとする場合、従来から用いられている母材ガラスの熔融温度が1, 000℃前後となり工業的に600℃を越えるような還元炉の設置や管理は難しく、その温度、還元雰囲気維持管理等にかかりのコストがかかることが問題点であった。

【0005】 上述のような工業的に高温の工程を経る手法を回避する一つ的手段としてJ. of Luminescence, 78, p63, '98及びJ. Appl. Phys, 81(9), p12, '97に発表されているような塩素系原料を用いたゾルゲル法によるシリケートガラス中にユウロビウム (Eu) イオン単体やサマリウム (Sm) イオンとアルミニウム (Al) イオンを共添加した蛍光ガラスにおいて青色発光、黄赤

色発光が得られたとの報告もあった。

【0006】又、J. of Non-Crystalline Solids, p197, '96にはユウロピウム (Eu) イオンとアルミニウム (Al) イオンの共添加によっても青色発光の報告がなされているがその発光強度は微弱なものであり実用に供するものではなかった。2価のユウロピウムイオン (Eu^{2+}) を含有させた青色発光ガラスにおいて青色発光強度を増大させる方法としては塩素添加量との関係や濃度消失を起こさない範囲でのユウロピウム (Eu) の添加量やユウロピウム (Eu) イオンを始めとした複数の希土類イオンの添加などが開示されているが、熔融法より工業的に有利な低温でのガラス作製が可能なゾルゲル法においても、ガラス作製後の還元熱処理なしに2価のユウロピウムイオン (Eu^{2+}) を生成して発光強度の高い青色発光を起こすガラスを得るまでに至っていないのが現状であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温の還元炉処理に伴う高コスト化の問題点を解決し、低温工程でより作製が容易な、また低温工程のために様々なイオン、有機分子等との複合化による高機能化が容易なゾルゲル法による高い発光強度を有する青色発光ゾルゲルガラス及びそれを基盤とする可視発光ゾルゲルガラスを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明では、ガラス母体を形成する原料に加えて、発光母体であるユウロピウム (Eu) 及び還元剤R (Al, Zn, Ca, Mgのうちいずれか1つ) を含む出発溶液を用いてゾルゲル反応を起こさせる。このゾルゲル反応において、還元剤はそれ自体または酸素の電子をユウロピウムイオンに与えるので、3価のユウロピウムイオン (Eu^{3+}) を2価 (Eu^{2+}) に変える機能がある。(還元能)そして、2価のユウロピウムイオン (Eu^{2+}) は紫外光励起により青色発光を起こすので、この方法でガラス母体が紫外光照射によって青色に発光する、青色発光ガラスを得ることが可能になった。

【0009】一方、既に実用化されている熔融ガラスでの従来技術とは、高温を要する熔融法でなく、より低温のゾルゲル法である点と1度ガラスを作製した後に還元処理を行うのではなく、ガラス作製時に青色発光に寄与する2価のユウロピウムイオン (Eu^{2+}) が生成する点で異なっている。本発明はより低温で容易に作製が可能ため、工業的にも優れた手段である。また有機分子を含む他の発光イオン、分子を熱分解、変性せずに共添加できるため、高機能化、複合化が可能となった。

【0010】

【作用】通常ゾルゲルガラスの出発原料は、テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のSi原料、加水分解用の H_2O 、溶媒 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等アルコール類)、触媒と

しての酸 (塩酸、硫酸、硝酸等) またはアンモニア、その他の添加物からなる。添加物としてユウロピウム (Eu) を用いると、Euは3価のイオン (Eu^{3+}) として安定となり、紫外光励起によって Eu^{3+} からの赤色発光を生じる Eu^{3+} 添加ゾルゲルガラスが得られる。これに対して出発原料として少なくともユウロピウム (Eu) 及び還元剤R (Al, Zn, Ca, Mgのうちいずれか1つ) を適量含めると、溶液の加水分解、焼成によるガラス形成と共に還元剤Rの還元能により2価のEuイオン (Eu^{2+}) が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】

【実施例1】テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、硝酸ユウロピウム ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を原料とするゾルゲルガラス作製時に、アルミニウムブトキシド ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) または硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を、ゾルゲルガラスの完成成分を $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ のモル%換算で表した場合、Euが Eu_2O_3 換算で5モル%以下、Alが Al_2O_3 換算で10モル%以下となるように添加する。原料はエタノール、水、硝酸溶液に溶解し、出発ゾルとする。この状態で通常のゾルゲル工程により、ゲル化反応を起こさせ、800℃程度まで加熱しゾルゲルガラスを作製すると、先のアルミニウムの還元能により、通常3価となるユウロピウムイオンが2価となり、それによって青色発光するゾルゲルガラスが得られる。なおこの出発原料分子は1例であり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0012】図1に発光スペクトルのEu濃度の依存性を示す。横軸は波長 (nm)、縦軸はその発光強度 (任意単位) を表わす。Eu濃度が0.35モル%の場合、波長400nm付近の発光がピークを示し、Eu濃度が1.41モル%の場合、波長620nm付近の発光がピークを示している。

【0013】図2に発光スペクトルのAl濃度の依存性を示す。横軸は波長 (nm)、縦軸はその発光強度 (任意単位) を表わす。Al濃度が0.82モル%の場合、波長420nm付近の発光がピークを示し、Al濃度が19.8モル%の場合、波長620nm付近の発光がピークを示している。

【0014】

【実施例2】本発明実施例1 (特許請求の範囲記載) の方法において、任意形状の容器を型としてゾルゲルガラスの原材料をポットティングして作製することによって、任意形状の青色発光ゾルゲルガラスが得られた。

【0015】

【実施例3】本発明実施例1 (特許請求の範囲記載) の方法において、ガラスその他の基板上にディップコートまたはスピンコートすることによって青色発光薄膜ゾルゲルガラスを得ることができた。

【0016】

【実施例4】本発明実施例1（特許請求の範囲記載）の方法において、2価のユロピウムイオン（ Eu^{2+} ）と共に他の発光母体を含むゾルゲルガラスを作製し紫外光を照射することにより、紫外光励起に対する2価のユロピウムイオン（ Eu^{2+} ）からの青色発光と、他の発光母体からの発光の混色によって青色以外の可視発光を利用するゾルゲルガラスが得られた。

【0017】

【実施例5】本発明実施例1（特許請求の範囲記載）の方法において、2価のユロピウムイオン（ Eu^{2+} ）と共に他の発光母体を含むゾルゲルガラスを作製し、紫外光を照射することによって紫外光励起に対する2価のユロピウムイオン（ Eu^{2+} ）からの青色発光で他の発光母体を励起し、または Eu^{2+} の準位を介して他の発光母体を電子的に励起し、他の発光母体からの発光、または Eu^{2+} からの青色発光と他の発光母体からの発光の混色発光を利用したゾルゲルガラスを得ることができた。

【0018】還元剤として硝酸アルミニウム（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）、アルミニウムブトキシド（ $\text{Al}(\text{O}$

$\text{H}_4\text{H}_9)_3$ ）等のAlを含む物質を用いることによって、ゾルゲルガラスの完成成分を $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ のモル%換算で表した場合、Euが Eu_2O_3 換算で5モル%以下、Alが Al_2O_3 換算で10モル%以下の領域で Eu^{2+} による青色発光が、特にEuが Eu_2O_3 換算で2モル%以下、Alが Al_2O_3 換算で5モル%以下の領域で Eu^{2+} による青色発光が顕著に観測される。

【0019】

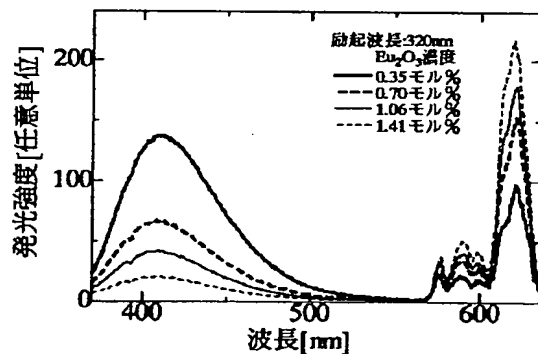
【発明の効果】以上のように本発明に係る可視発光ゾルゲルガラスは、作成の際、高温の還元炉処理に伴う高コスト化の問題点を解決し、低温工程でより作製が容易な、また低温工程のために様々なイオン、有機分子等との複合化による高機能化が容易なゾルゲル法による高い発光強度を有する等の利点がある。

【図面の簡単な説明】

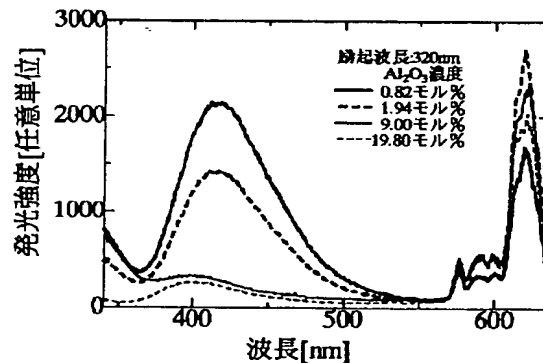
【図1】図1は本発明に係る一実施例の発光スペクトルのEu濃度の依存特性を示す図である。

【図2】図2は本発明に係る一実施例の発光スペクトルのAl濃度の依存特性を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09K 11/64

識別記号

CPR

FI

C09K 11/64

テーマコード* (参考)

CPR

F ターム(参考) 4G014 AH02
4G062 AA04 BB01 CC05 CC10 DA07
DA08 DB01 DB02 DB03 DC01
DD01 DE01 DF01 EA01 EA10
EB01 EC01 ED01 EE01 EF01
EG01 FA01 FA10 FB01 FC01
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01
FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK04 KK05 KK07 KK10
MM04 NN19
4H001 CC04 CF02 XA08 XA13 XA14
YA17 YA63

BEST AVAILABLE COPY